

W1885-01

**RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP8217972  
**Publication date:** 1996-08-27  
**Inventor:** HORIO MITSUHIRO; NAKABASHI JUNICHI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
**- international:** C08K5/00; C08L53/00; C08L71/12; C08L77/00;  
C08K5/00; C08L53/00; C08L71/00; C08L77/00; (IPC1-  
7): C08L77/00; C08K5/00; C08L53/00; C08L71/12  
**- european:**  
**Application number:** JP19950022545 19950210  
**Priority number(s):** JP19950022545 19950210

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8217972**

**PURPOSE:** To obtain a resin composition having impact resistance and rigidity in a wide temp. range and having resistance to heat aging. **CONSTITUTION:** This composition comprises a polyamide resin (A), a polyphenylene ether resin (B), a hydrogenated block copolymer (C) comprising at least two styrene polymer blocks and at least one olefin elastomer polymer, and a modifier (D) which is a compound having a carboxy, acid anhydride, epoxy, amino, or hydroxyl group in the molecule. The content of the component (A), serving as a continuous phase, is 44-70vol.%. The components (B) and (C) serve as a dispersed phase, and have particle diameters of 1.2 $\mu$ m or smaller. This composition gives a molding in which the polyamide has a reduced viscosity  $\eta_r$  (in formic acid, 30 deg.C) of 2.20 or higher.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-217972

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q V		C 0 8 L 77/00	L Q V
C 0 8 K 5/00	K K U		C 0 8 K 5/00	K K U
C 0 8 L 53/00	L L Z		C 0 8 L 53/00	L L Z
71/12	L Q P		71/12	L Q P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-22545

(22) 出願日 平成7年(1995)2月10日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 堀尾 光宏

千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 中橋 順一

千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル樹脂、(C) 少なくとも2個のスチレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマー重合体より成る水添ブロック共重合体、及び変性剤 (D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基を有する化合物よりなる樹脂組成物において、連続相をとる (A) 成分の容積分率が44~70容量%であり、(B) と (C) が分散相を形成しその分散相粒子径が1.2  $\mu$ m以下であり、組成物成形品中のポリアミドの還元粘度  $\eta_r$  が2.20 (蟻酸中、30℃) 以上である樹脂組成物。

【効果】 広い温度範囲における耐衝撃性と剛性を有し、耐熱エージング性を合わせ持った樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(C) 少なくとも2個のステレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成る水添ブロック共重合体、および変性剤として(D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノまたは水酸基を有する化合物、より成る樹脂組成物、において、

(A) 成分のポリアミドが連続相を形成し、その容積分率が44~70容量%であり、(B) 成分と(C) 成分が分散相を形成し、その分散粒子径が1.2 $\mu$ m以下であり、組成物成形品中のポリアミドの還元粘度 $\eta_r$ が2.20(蟻酸中、30℃)以上である事の特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 分散相である(B)/(C)成分の割合が80/20~50/50重量比である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 成分(E)安定剤を添加した請求項1、及び請求項2記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は機械的性質、成形加工性に優れ、特に耐衝撃性と耐熱エージング性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は、寸法安定性、電気的特性、耐熱性、耐水性などに優れた樹脂であり、工業的にはポリスチレン樹脂とブレンドされた形で幅広く使用されているが、耐油性および成形加工性に劣るという大きな欠点を有している。これに対して、ポリアミド樹脂は、機械強度、耐油性、耐熱性などに優れ、最も代表的なエンジニアリング樹脂として広く使用されているが、寸法安定性、吸湿性、高荷重下での耐熱性、乾燥時の耐衝撃性が劣るという欠点をもっている。このため、前記の両樹脂のそれぞれの長所を生かし、両者の欠点を相補うことを目的として、両樹脂を組成物化することが試みられ、これまで種々の組成物が提案され実用化されている。このポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂の組成物は、自動車部品に必要な衝撃強度や延性を示し、オン・ラインの焼き付け塗装に耐える耐熱性を有しているため広く用いられているが、近年開発が進められているエアバックカバー等の用途においては更なる耐衝撃性と熱エージング性の改良をもとめられている。このうち、耐衝撃性を改良した技術としては、特公表63-501580号公報において、A-B型二ブロック共重合体をゴム成分として使用する技術が開示されているが、このゴム成分は低温における耐衝撃性の改良には効果が認められるが、常温より高い温度領域においてはゴムの性質が失われ脆くなると言う欠陥がある。一方、耐熱エージング性を改良する技術としては、

高度立体障害フェノール系化合物を添加する方法(特開昭62-273256号公報)やポリアミドで一般的用いられている銅系安定剤を添加する技術(特開平1-163262号公報)が提案されている。この特開平1-163262号公報の実施例にA-B型二ブロック共重合体をゴム成分とした例が示されているが、基本的なゴム成分の欠陥は安定剤の添加では解決されず、常温より高い温度領域においてはやはり脆化する欠点を有する。以上のように広い温度範囲における耐衝撃性をもち、更に耐熱エージング性に優れた材料は未だ開発されていないのが実状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリアミド樹脂よりなる組成物に、広い温度範囲における耐衝撃性を付与すると共にさらに耐熱エージング性の改良によって、自動車用途におけるエアバックカバーやヘルメット材料などに代表される、低温から高温までの幅広い温度領域における耐衝撃性を要求される分野での実用化を目指したものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及び特定のブロック共重合体を特定の割合で配合した組成物とすることで広い温度範囲で優れた耐衝撃性を示し、なお且つ、剛性を保持した組成物を得るに至った。さらに、この組成物に安定剤を添加する事により、耐熱エージング性の改良が可能である事を見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

## 【0005】すなわち本発明は、

1. (A) ポリアミド樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(C) 少なくとも2個のステレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成る水添ブロック共重合体、及び変性剤として(D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノまたは水酸基を有する化合物、より成る樹脂組成物において、(A) 成分のポリアミドが連続相を形成しその容積分率が44~70容量%であり、(B) と(C) が分散相を形成しその分散粒子径が1.2 $\mu$ m以下であり、組成物成形品中のポリアミドの還元粘度 $\eta_r$ が2.20(蟻酸中、30℃)以上である事の特徴とする樹脂組成物。
2. 分散相である(B)/(C)成分の割合が80/20~50/50重量比である前記1. 記載の樹脂組成物。
3. さらに、(E)安定剤を添加する事により耐熱エージング性を付与した前記1.、2. 記載の樹脂組成物。に関するものである。

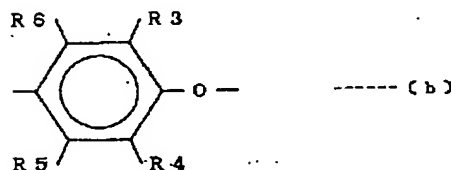
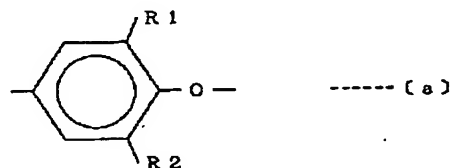
【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に

において(A)成分として用いられるポリアミド樹脂は、ポリマー主鎖にアミド結合{  $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$  }を有するものであって、加熱溶融出来る物であれば、いずれも使用可能である。その代表的なものとしては、4-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンからのポリアミド、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンからのポリアミド、アジピン酸とメタキシレンジアミンからのポリアミド、アジピン酸とアゼライン酸及び2, 2'-ビス(p-アミノシクロヘキシル)-プロパンからのポリアミド、テレフタル酸と4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンからのポリアミドおよびこれらの共重合ナイロンがあげられる。これらの中で、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6-6, 6共重合ナイロンの単独使用または併用が好ましい。

【0007】本発明において(B)成分として用いるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、次に示す一般式(1)、

【0008】

【化1】



【0009】(式中、R1, R2, R3, R4, R5, R6は炭素1~4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R5, R6は同時に水素ではない)を繰返し単位とし、構成単位が一般式(1)の(a)及び(b)からなる単独重合体、あるいは共重合体およびこれらとスチレン系重合体との混合物が使用できる。

【0010】ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ

(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0011】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

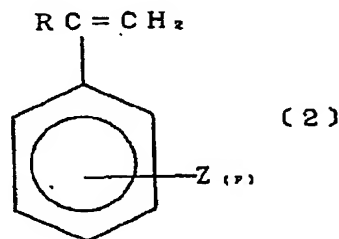
【0012】また、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭63-12698号及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

【0013】また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂は、固有粘度(クロロホルム溶液、30℃)で0.30~1.5、好ましくは0.35~1.0の範囲のものが好適である。

【0014】また、本発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂と併用されるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。スチレン系化合物とは、一般式(2)

【0015】

【化2】



【0016】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0~5の整数である。)で表される化合物を意味する。これらの具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレ

5

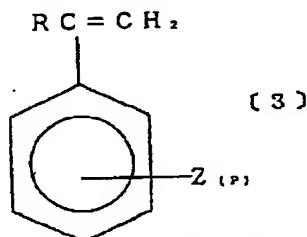
ン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、“メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類”、“アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類”、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマーおよびこれらの水素添加物あるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

【0017】本発明のスチレン系樹脂の製造方法は、限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。本発明において(C)成分である水添ブロック共重合体とは、少なくとも2個のスチレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成るブロック共重合体である。

【0018】本発明に言うスチレン系ポリマーブロックとは具体的には一般式〔3〕

【0019】

〔化3〕



【0020】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である)で表される化合物から誘導されるポリマーまたは共重合体ブロックである。本発明に言うオレフィン系エラストマーブロックとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィンあるいはブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンのうちから選ばれた1種以上のオレフィン化合物が重合あるいは共重合した形態を有する重合体ブロックであり、しかも該ブロックの不飽和度は20%以下である。したがって、オレフィン系エラストマーブロックの構成モノマーとして上記のジオレフィン類を用いた場合には、該ブロック部分の不飽和度が20%を超えない程度まで水添等により不飽和度を減らす処置が施されていなければならない。又、オレフィン系エラストマーブロックにはスチレン系化合物がランダムに共重合されてもよい。水添ブロック共重合体の内容に関しては分子量が高い方が好ましく、またスチレン/ゴムの比率がスチレン量で50～80重量%のものと同1

6

5～40重量%の組み合わせが耐衝撃性の改良、特に、熱エージング後の衝撃性が高く好ましい。

【0021】本発明における樹脂成分の配合割合は、(A)成分のポリアミドが連続相を形成し(B)と(C)が分散相を形成しており、(A)の容積分率が44～70容量%の範囲である事が好ましい。容積分率が44%に満たない場合は成形品の表面外観が不良となり、70%を超える場合は耐熱性と剛性のバランスが変化するため好ましくない。次に分散相である(B)と(C)の割合は80/20～50/50の範囲が好ましい。(B)成分が80%を超える場合は耐衝撃性が不足し、50%より少ない場合は耐熱性と剛性が大幅に低下するため好ましくない。

【0022】本発明において(D)成分として用いられる、分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を同時に有する化合物とは不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、およびヒドロキシカルボン酸である。マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物、エステル、半アルキルエステル、アミド、イミドなどやクエン酸、乳酸、リンゴ酸等があげられるが、特に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸およびその誘導体、具体的には、クエン酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸が好適で、無水マレイン酸が最も好ましい。不飽和ジカルボン酸およびその誘導体およびヒドロキシカルボン酸は、それぞれ単独で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。(D)成分の添加量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部の範囲で選ぶ事が望ましい。添加量が、0.05重量部未満では、分散相の粒子径が大きくなり物性上好ましくなく、また5重量部を超えると樹脂の着色や物性の低下と言った問題があり、好ましくない。

【0023】本発明の(E)成分に用いられる安定剤は、(A)ポリアミド樹脂の安定剤と(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂およびゴム成分の安定剤に用いられる。(A)ポリアミド樹脂の安定剤としては、一般的な樹脂の安定剤であるアミン類、ヒンダードフェノール類及び亜リン酸エステル類が用いられる他、銅やニッケル、スズ等の金属化合物やアルカリ金属のハロゲン化物及び両者の併用が知られている。耐熱性の大幅な改良目的には後者が用いられるのが一般的である。

【0024】金属化合物としては、塩化第1銅、塩化第2銅、ヨウ化銅、硫酸銅、硝酸銅、リン酸銅の様な無機酸の金属塩や酢酸銅、サリチル酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、乳酸銅、セバシン酸銅の様な有機酸の銅塩あるいは銅キレート化合物があげられるが、好適なのは酢酸銅、ヨウ化銅である。アルカリ金属のハロゲン化物としては、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウ

ム、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウムがあげられるが好適なのはヨウ化カリウムである。この銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物などで安定化されたポリアミド樹脂は市場で容易に入手可能で、本発明の組成物を得るためには有効量のこれら市販のポリアミドを使用する事が好ましい。また本発明においては銅系安定剤をポリアミド樹脂中に遍在させて置くことが重要で、予め高濃度の安定剤でマスターバッチとして用いるか、もしくは最終組成物に必要な量の銅を含んだポリアミドを用いることが好ましい。

【0025】本発明に用いられるポリアミド樹脂の安定剤の使用量は、使用するポリアミド樹脂100重量部に対して、アミン類、ヒンダードフェノール類および亜リン酸エステル類は0.01~2重量部、好ましくは0.05~1重量部である。金属化合物は同様に金属成分として0.0005~0.2重量部、好ましくは0.001~0.1重量部、アルカリ金属のハロゲン化物は0.005~1.0重量部、好ましくは0.02~0.5重量部の範囲で用いられる。(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂およびゴム成分の安定剤としては、以下に示す安定剤およびその組み合わせが用いられる。

【0026】1. 金属硫化物と金属酸化物の組み合わせ

2. 金属不活性化剤

3. アミン類

4. ヒンダードフェノール類

5. 亜リン酸エステル類

6. チオエーテル類

これらを具体的に説明すると、

1. 金属硫化物と金属酸化物の組み合わせとしては、硫化亜鉛と酸化亜鉛または酸化マグネシウムとの組み合わせが、

2. 金属不活性化剤としては、アジピン酸ジヒドРАЗド、イソフタル酸ジヒドРАЗド等のヒドРАЗジ誘導体、イルガノックス(商標)MD1024(チバガイギー(株)製)、メラミンおよびその誘導体またはその類似化合物(特開平4-239547号公報、特開平4-239556号公報、特開平4-239557号公報および特開平4-239558号公報各公報に記載の化合物)およびアデカスタブ(商標)マークCDA-1、マークCDA-6、マークZS-27、マークZS-81(以上旭電化工業(株)製)、スタビノール(商標)CS-42(住友化学工業(株)製)等が、

3. アミン類、4. ヒンダードフェノール類、5. 亜リン酸エステル類及び6. チオエーテル類としては特開平4-239556号公報に記載の化合物が用いられる。

【0027】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂とゴム状重合体よりなる樹脂の安定剤の使用量は、樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲が好ましく、さらに0.05~2重量部がより好ましい。0.01重量部未満では改良効果が十分でなく、

5重量部を超えて添加しても改良効果は小さく、耐熱性や耐衝撃性の低下も認められ好ましくない。

【0028】このポリフェニレンエーテル系樹脂とゴム状重合体よりなる樹脂の安定剤は該樹脂へ選択的に分配するように配合するのが好ましく、そのためには予め混練しておく事が好ましいが、ポリアミド樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂の組成物は変性剤で変性する工程が必要でこの工程で安定剤を加えてもその効果は著しく低下してしまうため好ましくない。このため変性した後で安定剤を加える方法が考えられるが、単に添加するだけでは選択的に分配する事が出来ず効果が小さいと言う問題がある。そこでこの対応策として、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン樹脂及びゴム状重合体等で安定剤を高濃度で混練した、いわゆるマスターバッチの形で添加する方法が効果的で最も実用性のある方法である。

【0029】本発明の構成する各成分を熔融混練する温度および時間方法は使用する樹脂成分の種類や配合比によって設定すれば良いが、通常は240~360℃、好ましくは260~340℃の温度が、また0.1~1.0分、好ましくは0.3~3分程度の混練時間が適当である。熔融混練装置としては、単軸押出機、二軸押出機、加熱ロール、バンパリーミキサー、ニーダー等を使用することが出来るが押出機が好ましく、中でも二軸押出機が最も好ましい。

【0030】本発明の組成物には所望に応じて他の添加剤、例えば、ガラス繊維や炭素繊維及び各種ウイスキー類の如き補強剤、あるいは粒子状、繊維状の充填剤、難燃剤、可塑剤、紫外線吸収剤、着色剤、離型剤等を添加することができる。

【0031】

【実施例】つぎに、実施例により本発明を具体的に説明する。以下の実施例は、何れも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。実施例および比較例において使用した成分は以下のものである。

(A)ポリアミド樹脂

A-1:  $\eta_r = 3.0$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $4.4 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $5.5 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-2:  $\eta_r = 3.2$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $4.3 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $4.9 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-3:  $\eta_r = 2.8$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $4.5 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $6.0 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-4:  $\eta_r = 2.5$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $4.3 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボ

キシル濃度が $7.2 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-5:  $\eta_r = 2.3$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $3.6 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $8.6 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-6:  $\eta_r = 3.0$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $7.5 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $3.1 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

A-5:  $\eta_r = 2.5$  (98%硫酸、25℃)で、末端アミノ基濃度が $7.7 \times 10^{-5}$ モル/gで末端カルボキシル濃度が $4.5 \times 10^{-5}$ モル/gのポリアミド6。

(密度 $1.14 \text{ g/cm}^3$ )

以上のポリアミドは特に明記した物以外は水分量500ppm以内にコントロールされたものを使用した。

(B) ポリフェニレンエーテル樹脂

B-1: 固有粘度が $0.52 \text{ dl/g}$  (30℃、クロロホルム中)であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル。(密度 $1.06 \text{ g/cm}^3$ )

(C) 水添ブロック共重合体

C-1: スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン-エチレン/ブチレン四型ブロック共重合体 ( $M_n = 12 \times 10^4$ 、スチレンポリマーブロック/オレフィンポリマーブロック=35/65重量比、オイル成分を35重量%含有、密度 $0.90 \text{ g/cm}^3$ )

C-2: スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン三型ブロック共重合体 ( $M_n = \text{約} 15 \times 10^4$ 、スチレンポリマーブロック/オレフィンポリマーブロック比=約33/67重量比、密度 $=0.92 \text{ g/cm}^3$ )

C-3: スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン-エチレン/ブチレン四型ブロック共重合体 ( $M_n = 7 \times 10^4$ 、スチレンポリマーブロック/オレフィンポリマーブロック=30/70重量比、密度 $0.91 \text{ g/cm}^3$ )

C-4: スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン-エチレン/ブチレン四型ブロック共重合体 ( $M_n = 9 \times 10^4$ 、スチレンポリマーブロック/オレフィンポリマーブロック=60/40重量比、密度 $0.97 \text{ g/cm}^3$ )

C-5: スチレン-エチレン/プロピレン二型ブロック共重合体 ( $M_n = \text{約} 10 \times 10^4$ 、スチレンポリマーブロック/オレフィンポリマーブロック=約37/63重量比、密度 $=0.92 \text{ g/cm}^3$ )

(D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を同時に有する化合物

D-1: 無水マレイン酸

(E) ポリアミドの安定剤、該安定剤で安定化されたポリアミド

E-1: ポリアミド6へヨウ化第1銅を銅換算で0.50

1重量%になるように配合し、熔融混練したポリアミド6で、 $\eta_r = 2.8$  (98%硫酸、25℃)。

【0032】E-2: B-1を60重量部、チバガイギー社製イルガノックス (商標) 1076を15重量部、チバガイギー社製イルガホス (商標) 168を15重量部、チバガイギー社製イルガノックス (商標) MD 1024を10重量部をブレンドし、ラボプラストミルで熔融混練した後粉碎し、安定剤のマスターバッチとした。

10 【0033】物性評価条件及び方法は以下のとおりである。射出成形機 (東芝機械 (株) 製 IS80C) を用いて、シリンダー温度280℃、成形サイクル1分) で試験片を作製し、次の物性測定並びに試験を実施した。

(1) MFR (メルトフローレイト)

JIS K-7210に準拠し、280℃、荷重5Kgにて測定。

(2) 熱変形温度

ASTM D648に準拠し、4.6Kg荷重で測定。

(3) アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き、1/8インチ厚さ)

ASTM D256に準拠し、23℃と-30℃で測定。

(4) 面衝撃延性破壊数

グラフィックインパクトテスター [東洋精機 (株) 社製] を用い、3mm平板を5枚テストし、延性破壊した枚数を求めた。測定温度は、100℃、23℃、-30℃で行った。

(5) 引張強度、伸度

ASTM-D638に準拠して求めた。

30 (6) 曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM-D790に準拠して求めた。

(7) 熱エージング試験

a. アイゾット衝撃強度

1/8インチのアイゾット試験片を120℃のオープン中でエージング試験を行い、500時間、1000時間で取りだし、23℃と-30℃で測定しエージング前後で保持率を求めた。測定方法は(3)に準拠。

【0034】b. 面衝撃延性破壊数

40 厚さ3mmの試験片を120℃のオープン中でエージング試験を行い、500時間、1000時間で取りだし、100℃、23℃および-30℃で測定し、延性破壊した枚数を求めた。(4)に準拠。

(8) 分散粒子径

組成物を蟻酸に溶解後、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD2000: 島津製作所 (株) 製) を用いて測定し、50%累積粒径を求めた。

(9) ポリアミド $\eta_r$

物性測定に用いた成形品を蟻酸に溶解した後、遠心分離により分散相を分離したのち、水で再沈した後真空乾燥を行い、ポリアミドを取り出した。次いで、キャノンフ



エンスケ型粘度管を用いて、蟻酸中30℃で還元粘度 $\eta_r$ を測定した。(尚、使用した蟻酸は純度99%の特級試薬を用いた。)

【0035】

【実施例1】ポリフェニレンエーテル系樹脂(B-1)34重量部とゴム状重合体(C-1)16重量部及び変性剤(D-1)0.3重量部の割合でスクリー径25mmの同方向回転二軸押出機のトップ(前段)より供給し、ポリアミド6(A-1)を50重量部を押出機途中(中段)から供給して、300℃、300rpm、吐出量20Kg/Hrで押出混練りし組成物ペレットを得た。ついで前記した方法により各種試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0036】

【実施例2~3】(A)成分を表1に示すものに変更した以外は全く実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0037】

【比較例1~2】(A)成分を表1に示すものに変更した以外は全く実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0038】

【比較例3】(D)成分の添加量を0.6部に増量した以外は全く実施例3と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0039】

【比較例4】押出機温度を330℃に変更する以外は全く実施例3と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0040】

【比較例5】(A-3)成分のポリアミドを水分含有量2000ppmに調整して使用した以外は全く実施例3と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0041】

【比較例6】(C)成分を表1に示すものに変更した以外は全く実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0042】

【実施例4~6】(A)、(B)および(C)成分を表2に示す量に変更した以外は全く実施例1と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0043】

【実施例7】(C)成分を表2に示すものに変更した以外は全く実施例5と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0044】

【実施例8】(A)成分を表2に示すものに変更した以外は全く実施例5と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0045】

【比較例7~9】(A)成分を表2に示す量に変更した

以外は全く実施例4~6と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0046】

【比較例10】(A)成分を表2に示すものに変更した以外は全く実施例7と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0047】

【比較例11】(A)成分を表2に示すものに変更した以外は全く実施例8と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0048】

【実施例9~10】(C)成分を表2に示すものに変更した以外は全く実施例5と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0049】

【実施例11】ポリフェニレンエーテル系樹脂(B-1)34重量部とゴム状重合体(C-1)16重量部及び変性剤(D-1)0.3重量部の割合でスクリー径25mmの同方向回転二軸押出機のトップ(前段)より供給し、ポリアミド6(A-1)を45重量部、安定剤含有ポリアミド(E-1)を5重量部および安定剤(E-2)を1重量部、押出機途中(中段)から供給して、300℃、300rpm、吐出量20Kg/Hrで押出混練りし組成物ペレットを得た。ついで前記した方法により各種試験を行った。評価結果を表3に示す。

【0050】

【実施例12~13】(A)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例11と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0051】

【比較例12~13】(A)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例11と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0052】

【比較例14】(C)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例11と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0053】

【実施例14~16】(B)成分と(C)成分を表3に示す量に変更した以外は全く実施例11と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0054】

【実施例17】(A)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例15と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0055】

【実施例18~19】(C)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例15と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0056】



【比較例15～16】(A)成分を表3に示すものに変更した以外は全く実施例15と同様に実施した。結果を表3に示す。

\*

		実施例 -1	実施例 -2	実施例 -3	比較例 -1	比較例 -2	比較例 -3	比較例 -4	比較例 -5	比較例 -6
組成 (重量%)	ポリブタジエン樹脂 A-1	50								50
	A-2		50							
	A-3			50			50	50	50	
	A-4				50					
	A-5					50				
	A-6									
	A-7									
	ポリフェニレンテレフタレート樹脂 B-1	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	ゴム状重合体 C-1	16	16	16	16	16	16	16	16	
	C-2									
解析物性	C-3									
	C-4									16
	C-5									
	変性剤 D-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3
	安定剤 E-1									
	E-2									
	分散粒径 $\mu\text{m}$	0.59	0.55	0.64	1.21	1.51	0.51	0.98	0.69	0.64
	成形品中PANr	2.41	2.54	2.29	2.11	1.93	2.12	2.14	2.08	2.39
	ポリブタジエン容積分率 Vol%	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	MFR g/10min	15	18	13	23	28	20	18	22	14
物性	熱変形温度 $^{\circ}\text{C}$	171	172	170	162	161	171	170	171	173
	74 $\psi$ 衝撃強度 $\text{Kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$									
	23 $^{\circ}\text{C}$	100	104	95	94	72	87	80	85	80
	-30 $^{\circ}\text{C}$	71	77	68	55	33	58	48	52	74
	面衝撃破壊枚数 枚									
	100 $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5	5	5	5	5	3
	23 $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5	3	5	5	4	5
	-30 $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	3	1	3	3	2	5
	引張強度 $\text{Kg}/\text{cm}^2$	510	520	500	470	370	480	460	470	530
	引張伸度 %	120	125	115	100	110	90	100	100	30
性	曲げ強度 $\text{Kg}/\text{cm}^2$	740	760	710	620	510	680	630	640	700
	曲げ弾性率 $\text{Kg}/\text{cm}^2$	18200	18500	17400	15600	13900	16300	15800	15500	17300

【0058】

【表2】

	実施例										比較例										実施例									
	-4	-5	-6	-7	-8	-7	-8	-7	-8	-9	-10	-11	-9	-10	-11	-9	-10	-11	-9	-10	-10	-9	-10	-11	-9	-10	-11	-9	-10	-11
組成 (重量%)	ポリブチレン																													
	A-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-2																													
	A-3																													
	A-4																													
	A-5																													
	A-6																													
組成 (重量%)	ポリブチレン																													
	B-1	32	30	28	30	30	30	32	30	28	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	C-1	18	20	22	20	20	20	18	20	22	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	C-2																													
	C-3																													
	C-4																													
	C-5																													
物性	D-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	E-1																													
	E-2																													
	分散粒径 $\mu m$	0.80	0.95	0.91	0.98	0.85	0.85	1.25	1.45	1.62	1.51	1.45	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
	成形品中PANr	2.35	2.44	2.41	2.41	2.45	2.45	2.08	2.11	2.10	2.05	2.08	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
	折 断 率 Vol%	47	46	46	47	46	46	47	46	46	46	46	47	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
物性	MFR g/10min	13	18	18	11	5	5	26	22	24	14	9	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	熱変形温度 $^{\circ}C$	166	160	163	165	165	165	157	155	159	163	161	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163
	71 $\mu$ 外衝撃強度 $kg \cdot cm/cm$																													
	23 $^{\circ}C$	105	108	112	102	102	102	74	78	80	81	77	118	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121
	-30 $^{\circ}C$	81	86	90	85	83	83	40	45	51	49	49	96	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	面衝撃破壊枚数 枚	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物性	100 $^{\circ}C$																													
	23 $^{\circ}C$																													
	-30 $^{\circ}C$																													
	引張強度 $kg/cm^2$	500	490	450	510	520	520	450	420	390	410	430	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	引張伸度 %	130	140	130	120	120	120	100	110	100	100	110	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	曲げ強度 $kg/cm^2$	690	600	570	660	680	680	650	580	550	550	580	600	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610	610
	曲げ弾性率 $kg/cm^2$	17200	15300	15000	17100	17500	17500	16300	14100	13300	14200	14900	15900	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000	16000

—590—